

## N-ACYLAMINO ACIDS, ANIONIC SURFACTANT, DETERGENT COMPOSITION CONTAINING THE SAME

**Publication number:** JP11322688

**Publication date:** 1999-11-24

**Inventor:** YOKOI KENJI; TAKAHASHI MASATOSHI

**Applicant:** LION CORP

**Classification:**

- international: C11D1/10; C07C233/47; C07C233/49; C07C235/12;  
C11D1/02; C07C233/00; C07C235/00; (IPC1-7):  
C07C233/47; C07C233/49; C07C235/12; C11D1/10

- European:

**Application number:** JP19980142208 19980508

**Priority number(s):** JP19980142208 19980508

**Report a data error here**

### Abstract of JP11322688

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a novel N-acyl amino acid that has low stimulation to human body, excellent resistance to hard water, good foaming properties and foam feeling and is useful as an anionic surfactant and a variety of detergent composition. **SOLUTION:** This compound is represented by formula I (R<1> is a 7-21C alkyl, an alkenyl, a hydroxyalkyl; M is H, a salt-forming cationic ion; n is 1-3), typically N-lauroyl-N-(2,3-dihydroxypropyl)glycine. The compound of formula I is prepared by reaction of an amino acid derivative of formula II, for example, N-(2,3-dihydroxypropyl)glycine sodium or the like with a fatty acid halide of the formula: R<1> COX (X is a halogen), as lauroyl chloride, preferably in an amount of 0.8-1.2 equivalent in a solvent such as water or the like at 10-60 deg.C, as the liberating hydrogen halide is neutralized with an alkali, for example, caustic soda.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 21:18:48 JST 08/31/2007

Dictionary: Last updated 07/20/2007 / Priority:

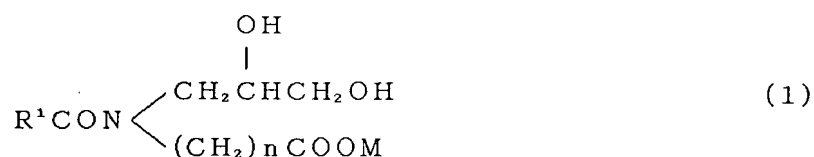
**[Document Name] Description**

[Title of the Invention] The detergent constituent containing N-acylamino acid compound, an anionic surfactant, and this

**[Claim(s)]**

[Claim 1] N-acylamino acid compound expressed with the following general formula (1).

[Chemical formula 1]



[R<sup>1</sup>; the alkyl group of carbon numbers 7-21, an alkenyl group or a hydroxyalkyl machine, M; a hydrogen atom or a salt formation nature positive ion, n It is the number of; 1 - 3 Each \*\*\*\*]

[Claim 2] The anionic surfactant which consists of an N-acylamino acid compound of Claim 1.

[Claim 3] The detergent constituent containing the anionic surfactant of Claim 2.

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] To the skin, this invention is low stimulativeness and relates to the detergent constituent containing new N-acylamino acid compound which has the surface activity ability which is excellent in foaming and washing power also in hard water, the becoming anionic surfactant, and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The surface-active agent used as detergent materials, such as detergent for tableware vegetables, and a shampoo, foppish wear detergent, requires that the stability to human bodies, such as safety to environment, such as not only many performances, such as washing power and foaming, but biological breakdown nature, and a hand skin, hair, an eye, etc. should be excellent. Although acylamino acid chloride, ARUKIRUGURUKOSHIDO, ether (amide) carboxylate salt, reed RUIMINONI base acid chloride, etc. are used as what fills these demands, although each of these is excellent in safety, they cannot say that it is enough in the solubility in the inside of hard water, foaming, etc.

[0003]

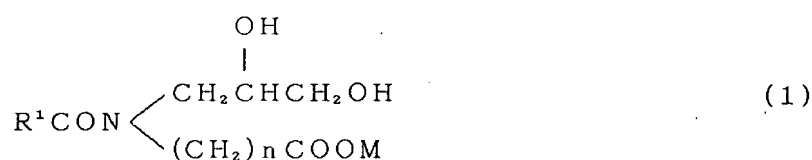
[Problem to be solved by the invention] To a human body, this invention is low stimulativeness and makes it the technical problem to offer the detergent constituent containing a surface activity compound and it excellent in the feel of stability in hard water, foaming, and a bubble.

[0004]

[Means for solving problem] This invention persons are mild on the skin like N-acylamino acid,

and excellent in stability in hard water. And it bubbled, and it finds out that the N-acylamino acid type surface-active agent which has 2 and 3-dihydroxy propyl group is effective in a molecule as a result of the wholeheartedly examination about a surface-active agent with a sufficient bubble feel, and came to complete this invention. That is, according to this invention, the detergent constituent containing N-acylamino acid compound expressed with the following general formula (1), the becoming anionic surfactant, and this is offered.

[Chemical formula 1]



[R<sup>1</sup>; the alkyl group of carbon numbers 7-21, an alkenyl group or a hydroxyalkyl machine, M; a hydrogen atom or a salt formation nature positive ion, n It is the number of; 1 - 3 Each \*\*\*\*]

[0005]

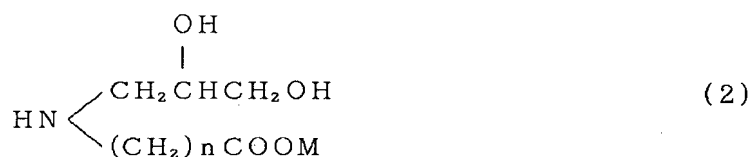
[Mode for carrying out the invention] the carbon number contained in each of those bases in said general formula (1) although R<sup>1</sup> shows an alkyl group, an alkenyl group, or a hydroxyalkyl machine -- 7-21 -- it is 9-17 preferably. Moreover, each of those bases can be the shape of a straight chain, and branched-chain. If the example of R<sup>1</sup> is shown, n-HEPUCHIRU machine, n-OKUCHIRU machine, n-NONIRU machine, n-decyl group, n-Ung decyl group, n-DODESHIRU machine, n-tridecyl machine, an n-pentadecyl group, an n-heptadecyl machine, a heptadecenyl machine, an ethyl PENCHIRU machine, a MECHIRU hexadecyl machine, etc. will be mentioned. In this, the alkyl group of carbon numbers 9-17 and especially an alkenyl group are desirable.

[0006] M shows a hydrogen atom or a salt formation nature positive ion. Alkaline metal ion, alkaline-earth-metals ion, and ammonium ion are included by the salt formation nature positive ion. As alkaline metal ion, Na ion, K ion, Li ion, etc. are mentioned, and Ca ion, Mg ion, etc. are mentioned as alkaline-earth-metals ion. Organic ammonium IONGA inclusion of everything but NH<sub>4</sub> ion is carried out at ammonium ion. As organic ammonium ion, mono-ethanol ammonium

ion, Although guided from alkanol amine, such as JIETANORU ammonium ion and triethanol ammonium ion, what is guided from various kinds of [ others and ] organic amine, for example, ethylene diamine, propylene diamine, etc. is mentioned. Especially as said positive ion M, hydrogen, Na and K, Mg, ammonium, triethanol ammonium, ammonium from ethylene diamine, ammonium from propylene diamine, etc. are desirable.

[0007] The compound of said general formula (1) is manufactured by making fatty acid halide ( $R_1COX$ , X: halogen) react to this, using as materials the amino acid derivative (2) expressed with the following general formula (2).

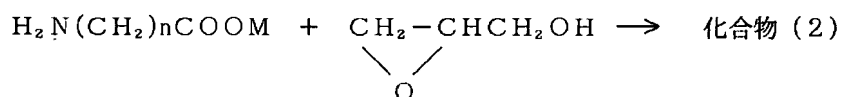
[Chemical formula 2]



The reaction of said compound (2) and fatty acid halide is made to react, neutralizing with alkali the hydrogen halide which is 10-60 degrees C among solvents, such as water, methanol, ethanol, iso propanol, and acetone, and generates 0.8-1.2Eq fatty acid halide to amine. As halide, corresponding cloyed \*\*\*\*\* has a desirable star's picture.

[0008] As the manufacture method of an amino acid derivative (2) expressed with said general formula (2), the following methods can be shown, for example. \*\* How to add Mol's [ amino acid /, such as Grishin, beta-ARANIN, alpha-ARANIN, and gamma-aminobutanoic acid, ] GURISHIDORU. It is as follows when a formula shows the reaction in this case.

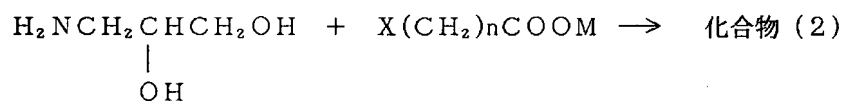
[Chemical formula 3]



\*\* HAROARUKAN acid chloride, such as Mol's [ propylamine / 2 and 3-dihydroxy ] monochloro

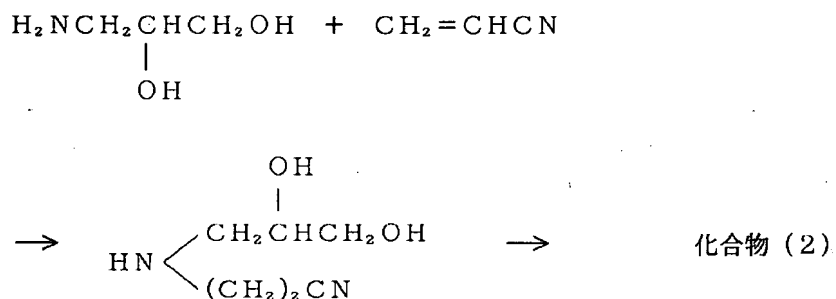
acetate, alpha-chloro propionic acid salt, beta-chloro propionic acid salt, and gamma-chloro butanoic acid salt, and the method of making it react. It is as follows when a formula shows the reaction in this case.

[Chemical formula 4]



\*\* How to make add Mol's [ propylamine / 2 and 3-dihydroxy ] acrylonitrile, and make it hydrolyze from alkali or acid. It is as follows when a formula shows the reaction in this case.

[Chemical formula 5]



\*\* The method to which Mol's [ propylamine / 2 and 3-dihydroxy ] lactone is made to react.

[0009] To the skin, hair, etc., there are few stimuli, and they bubble, and the washing power of the surface-active agent expressed with said general formula (1) by this invention is also good. The detergent constituent containing these is effective as a detergent for precision components, such as the detergent for garments, the detergent for tableware vegetables, the detergent for dwellings, a shampoo, a body shampoo, hand soap, a foaming agent for toothbrushing, and electronic parts, etc.

[0010] If the surface-active agent expressed with said general formula (1) of this invention is independent, of course, it can form a stable constituent also by mixing with other surface-active agents. Although there are all the ANION active agents, a non-ion surface-active agent, an ampholytic surface active agent, and a KACHION surface-active agent as a surface-active agent which can be used together, since it is a surface-active agent mild on human bodies, such as the skin and hair, it is desirable to use it combining a mild surface-active agent. The example is shown below.

[0011] ARUKIRU sulfate ester salt, polyoxy ethylene ARUKIRU sulfate ester salt, (ANION surface-active agent) Fatty acid salt, alkyl bezel sulfonic acid salt, ARUKIRU sulfonic acid salt, Alpha olefin sulfonic acid salt, alpha-sulfo fatty-acid-ester salt, ARUKIRU, or hydroxyalkyl ether carboxylate salt, N-acylation TAURADO and N-acylation MECHIRUTA reverse side -- an id and the N-reed roux N-MECHIRUTA reverse side -- an id -- N-acylation GURUSHIN, N-acylation aspartic acid, N-acylation Zarko Singh, N-acylation glutamic acid, monoalkyl-phosphate-ester salt, acylamino acid, Alkylamide ethereal sulfate ester salt, fatty-acid-monoglyceride sulfate ester salt, ARUKIRUIMINO dicarboxylic acid salt, second class amide type N-acylamino acid chloride, tartaric acid alkylamide, malic acid alkylamide, citrate alkylamide, etc.

[0012] ARUKIRU polyhydric alcohol ether, hydroxyalkyl polyhydric alcohol ether, (Non-ion surface-active agent) A higher alcohol ethoxy rate, a higher alcohol ethoxy propoxy rate, A nonylphenol ethoxy rate, fatty acid alkanolamide, sucrose fatty acid ester, ARUKIRU (Pori) glycoside, polyglyceryl fatty acid ester, fatty acid 2, 3-dihydroxy pro pill amide, Fatty acid polyoxy ethylene amide, alkylamine OKISHIDO, alkylamide amine oxide, polyoxy ethylene fatty acid ester, MECHIRU or ethyl glycoside fatty acid ester, ASHIRU glucamide, etc.

[0013] (Ampholytic surface active agent) An amide amino acid type ampholytic surface active agent, KARUBOKISHI solid in, phosphobetaine, sulfobetaine, imidazolium solid in, the Grishin type, an ARANIN type amino acid type ampholytic surface active agent, etc.

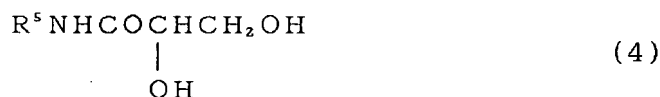
[0014] (KACHION surface-active agent) Mono-\*\* in which mono-\*\* has JIARUKIRU quarternary ammonium salt, an AMAIDO machine, or/and an ester group are JIARUKIRU quarternary ammonium salt or those chloride salt, sulfate, organic acid salt, etc.

[0015] Especially in this invention, it is desirable to use together the non-ion surface-active agent of the amide type expressed with the following general formula (3) and (4), and a synergistic effect is discovered by this combined use in respect of foaming.

[Chemical formula 6]



[Chemical formula 7]



Here, R2 and R5 show ARUKIRU or the alkenyl group of the straight chain of carbon numbers 8-20, or branched chain, and R3 shows ARUKIRU [ of a hydrogen atom and carbon numbers 1-4 ], hydroxyalkyl machine or 2, and 3-dihydroxy propyl group. R4 shows hydroxyalkyl machine [ of carbon numbers 1-4 ] or 2, and 3-dihydroxy propyl group.

[0016] the case where the surface-active agent (A) of said general formula (1) of this invention and other surface-active agents (B) are mixed and used -- the mixture ratio -- rate (A)/(B) is a bulk density -- 99 / 1 - 20/80 -- it is 95 / 5 - 40/60 preferably. In the mixture ratio lower than the above, the feature of the surface-active agent of this invention cannot fully demonstrate. Although it changes with dosage forms of a detergent, when liquefied, in the case of-like [ paste ], 1 to 80 weight % is suitable for the loadings to the inside of the detergent constituent of the surface-active agent of this invention one to 70weight % in a solid case 0.5 to 50weight % in a constituent. Although pH when dissolving a detergent in water changes with the kind of active agent to blend, and uses, as for the desirable range, with a shampoo, a body shampoo, and kitchen detergent, 6-11 are desirable in pH 4-8 and the detergent for clothing. If it deviates



from said pH range, it is not desirable from the stimulativeness to the skin, and a point of damage to washing.

[0017] The well-known auxiliary ingredient blended with a detergent if needed can also be blended with the detergent constituent of this invention. As such an auxiliary ingredient, BIRUDA, a moisturizer, a viscosity regulation agent, an antiseptic, The organicity and the inorganic compound, a pearl brightening agent, a pigment, spice, enzyme, a bleach, etc. which are used for an antiinflammatory agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a sequestering agent, a migration proofing agent, antibacteria medicine, a water-soluble high molecular compound, water-soluble mineral salt, and pH regulation are raised.

[0018]

[Working example] Next, this invention is not limited by these work examples although a work example explains this invention concretely.

[0019] Example of manufacture 1(N-'s2, 3-dihydroxy pro pill's)-Grishin's Na manufacture 2, 3-dihydroxy propylamine 64g, Ethanol 250g, and 100g of water were mixed, and it heated at 50 degrees C. It was made to react for 6 hours, maintaining pH with KASEI soda in addition eight or more as solution which melted monochloro acetic acid sodium 70g in ethanol solution into this. A solvent is distilled off, it melts with chloroform, an insoluble matter is removed, and it is N. -(2, 3-dihydroxy pro pill)- Grishin sodium 68.5g was obtained. (77% of \*\*\*\*)

[0020] The manufacture 2 of example of manufacture 2N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-aminopropionic acid sodium and 3-dihydroxy propylamine 250g are heated at 60 degrees C, and Acrylonitrile 106g is gradually dropped with a dropping funnel with scrambling. It stirred at 60 more degrees C after the end of dropping for 2 hours, and the N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-amino PUROPI demon trill was obtained. 88g of sodium hydroxide was dissolved in 1500g of refining water, and it was dropped, flowing back this to the N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-amino PUROPI demon trill which was able to obtain this sodium hydroxide solution, and hydrolyzed. N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-aminopropionic acid sodium 314g was obtained by carrying out the topping of water and the unreacted amine, and desalting them after

neutralization. (85% of \*\*\*\*)

[0021] It is made to be the same as that of the case of the example 1 of manufacture manufacture of example of manufacture 3N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid sodium. N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid sodium was obtained from 2 and 3-dihydroxy propylamine and gamma-chloro butanoic acid sodium. (72% of \*\*\*\*)

[0022] Example of manufacture 4N-lauroyl N -(2, 3-dihydroxy pro pill)- Grishin's manufacture N obtained in the example 1 of manufacture -(2, 3-dihydroxy pro pill)- Prepare Grishin sodium 92.5g and 400g of refining water, and [ 20 degrees C ] Lauric acid chloride 109g was dropped gradually, keeping pH at 10-11 with KASEI soda. It continued stirring after the end of dropping for further 2 hours. After the end of a reaction, pH is adjusted to the two neighborhoods with chloride, ether extracts, the ether after a flush and drying is distilled off, and it is N-lauroyl [ N ]. -(2, 3-dihydroxy pro pill)- Grishin 134g was obtained (81% of \*\*\*\*). 1720cm<sup>-1</sup> or 1625cm<sup>-1</sup> had absorption by IR.

[0023] In the example 2 of example of manufacture 5N-lauroyl N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-aminopropionic acid sodium manufacture, teach the N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-beta-aminopropionic acid sodium 37.0g and 200g of refining water which were obtained, and [ 20 degrees C ] Lauric acid chloride 43.5g was dropped gradually, keeping pH at 10-11 with KASEI soda. Scrambling was continued at the room temperature after the end of dropping for further 3 hours. After the end of a reaction, pH was adjusted to the two neighborhoods with chloride, ether extracted, the ether after a flush and drying was distilled off, and 61g of N-lauroyl N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid was obtained (85% of \*\*\*\*). 1720cm<sup>-1</sup> or 1625cm<sup>-1</sup> had absorption by IR.

[0024] The N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid sodium 39.8g and 150g of refining water which were obtained in the example 3 of manufacture manufacture of example of manufacture 6N-lauroyl N-(2, 3-dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid sodium are prepared. Lauric acid chloride 43.5g was dropped gradually, keeping pH at 10-11 with KASEI soda at 20 degrees C. Scrambling was continued after the end of dropping for further 2 hours. After the end of a reaction, pH was adjusted to the two neighborhoods with chloride, ether extracted, the ether after a flush and drying was distilled off, and 61g of N-lauroyl N-(2, 3-

dihydroxy pro pill)-gamma-aminobutanoic acid was obtained (85% of \*\*\*\*). 1720cm-1 or 1625cm-1 had absorption by IR.

[0025] The solubility in the inside of hard water, foaming, and the feel of the bubble were measured by the method shown below about N-reed roux amino acid compound of one to work-examples 1-5 and comparative example 4 this invention. The result is shown in Table 1.

1) Using the population hard water which 5 degrees of hardenability-proof calcium chlorides adjusted to DH, surface-active agent concentration 0.5wt% solution was prepared, and the appearance of each sample solution was visually judged at room temperature. O; -- uniform -- it is transparent and don't accept a deposit thing. \*\*; muddiness is accepted a little by uniform translucence. x; it is uneven and separation, a deposit, and condensation are accepted. 2) Use the population hard water adjusted to DH 10 degrees with the foaming examination calcium chloride. Surface-active agent concentration 0.5wt% solution was made, liquid paraffin 0.4wt% was added as a dirt ingredient to this, 20ml of test liquid was produced, this was shaken 20 times at 40 degrees C using the 100ml Epton tube, and the bubble object product of 1 minute after (ml) was measured. 3) The hand was washed with 0.5wt% of the surface-active agent solution adjusted to feel pH7 of the bubble, and organic-functions evaluation of the feel of the bubble at the time of washing was carried out. Four points; a bubble is very creamy finely. Three points; a bubble is creamy. Two points; a bubble is slightly coarse. One point; a bubble is coarse. judgment; -- more than O:average mark 3.5O: -- average mark 2.5 - 3.4\*\*:average mark 1.5-2.4x: -- the 1.4 or less average mark

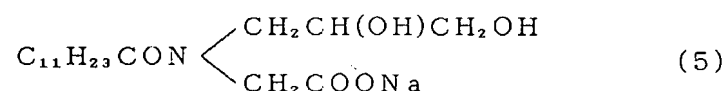
[0026]

[Table 1]

番号		界面活性剤	耐硬水性 20° DH	泡立ち (ml)	泡の感触
実施例	1	A	○	53	◎
	2	B	○	55	◎
	3	C	○	50	○
	4	D	○	58	◎
	5	E	○	49	○
比較例	1	N-ラウロイルグルシン ナトリウム	○	20	○
	2	N-ラウロイル-β- アラニンナトリウム	○	29	○
	3	N-ラウロイルグルタミン酸 ナトリウム	○	18	○
	4	F	△	42	○

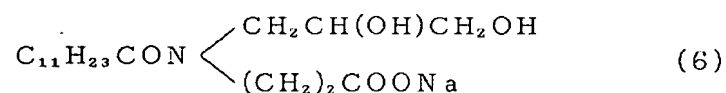
[0027] The concrete contents of the mark shown in said table 1 are as follows. ((A) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (5)

[Chemical formula 8]



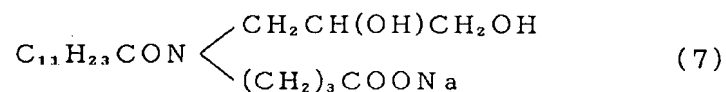
((B) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (6)

[Chemical formula 9]



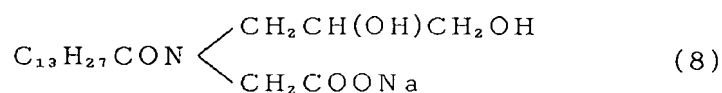
((C) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (7)

[Chemical formula 10]



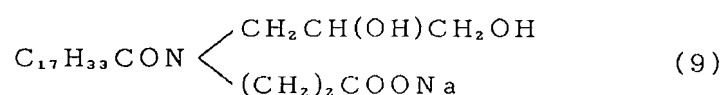
((D) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (8)

[Chemical formula 11]



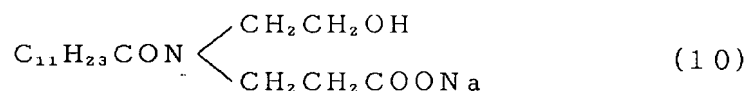
((E) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (9)

[Chemical formula 12]



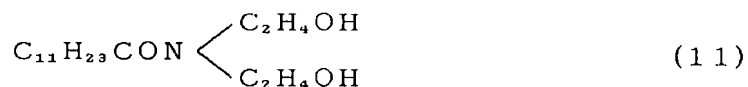
((F) Surface-active agent) The compound expressed with the following type (10)

[Chemical formula 13]



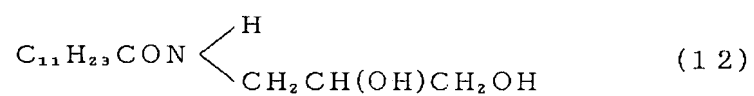
[0028] In six to work-example 10 work example 1, it experimented similarly except having used the mixed system surface-active agent as a surface-active agent. The result is shown in Table 2. Surface-active agent A-E shown in Table 2 with the mark has the same meaning as the above, and a surface-active agent [I] - the contents of concrete voice of [III] are as follows. (Surface-active agent [I]) The compound expressed with the following type (11)

[Chemical formula 14]



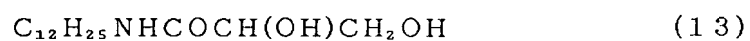
(Surface-active agent [II]) The compound expressed with the following type (12)

[Chemical formula 15]



(Surface-active agent [III]) The compound expressed with the following type (13)

[Chemical formula 16]



[0029]

[Table 2]

実施例 番号	混合系界面活性剤		泡立ち (ml)
	成分	重量比	
6	A / [ I ]	9 0 / 1 0	6 6
7	A / [ I ]	6 0 / 4 0	7 2
8	A / [ I ]	3 0 / 7 0	6 5
9	A / [ II ]	8 0 / 2 0	6 8
10	B / [ III ]	5 0 / 5 0	6 3



[0030] The example of prescription of the detergent constituent of this invention is shown below.

[0031] The shampoo of the composition shown in the primary example of prescription was prepared (pH 5.0). This shampoo bubbled, detergency was excellent in it, and its feel of the bubble in use was also good. The surface-active agent A 15 (weight %) polyoxy ethylene (3) lauryl ethereal sulfate Na 5 lauroyl diethanolamide 2 lauryl amide pro pill acetic acid solid in 1 KACHION-ized cellulose 0.1 sodium benzoate In proper quantity A pigment, spice It is citrate in proper quantity. Proper-quantity refining water Balance

[0032] The shampoo of the composition shown in the secondary example of prescription was prepared (pH 5.5). This shampoo bubbled, detergency was excellent in it, and its feel of the bubble in use was also good. The surface-active agent B 10 (weight %) polyoxy ethylene (4) lauric-acid amide ethereal sulfate sodium 3 polyoxy ethylene (3) DODESHIRUGURUKOSHIDO 32, 3-dihydroxy pro \*\*\*\*- lauric acid amide 3 hydroxyethyl cellulose 0.1 sodium benzoate In proper quantity A pigment, spice It is citrate in proper quantity. Proper-quantity refining water Balance

[0033] The detergent for tableware vegetables of the composition shown in the 3rd example of prescription was prepared (pH 7.0). This detergent was that bubbles and detergency excels [ that ] in a low stimulus to the skin. The surface-active agent D 10 (weight %) polyoxy ethylene (5) Lauring ether acetic acid sodium 5N-lauryl glyceric acid amide 3 lauryldimethyl amine oxide 2 Gigli serine lauryl ether 1 chlorination magnesium 0.2 Para toluenesulfonic acid sodium 4 denaturation ethanol 5 sodium benzoate A proper-quantity pigment, = Spice It is citrate in proper quantity. Proper-quantity tap water Balance

[0034] The body shampoo of the composition shown in the 4th example of prescription was prepared (pH 6.0). to the skin, this body shampoo is low stimulativeness and foaming is excellent -- the use back -- admiration was also good gently. The surface-active agent A 8 (weight %) mono-laurylphosphate potassium 6 lauric-acid potassium 2 myristic-acid potassium 2 sucrose fatty acid ester 1 stearic acid 3 propylene glycol Six pigments, = Spice In proper

quantity Citrate It is triethanol amine in proper quantity. Proper-quantity refining water Balance

[0035] The body shampoo of the composition shown in the 5th example of prescription was prepared (pH 6.5). To the skin, this body shampoo was low stimulativeness, foaming was excellent, and its feel at the time of a rinse was good. The surface-active agent B 10(weight %) N-lauryl malic acid mono-amide sodium 3 polyoxy ethylene (5) lauryl ether sulfo monosodium succinate 2 lauric-acid amide PUROPIRU BETAIN 3 propylene glycol Three pigments, spice In proper quantity Citrate It is triethanol amine in proper quantity. Proper-quantity refining water Balance

[0036]

[Effect of the Invention] To a human body, N-acylamino acid compound of this invention is advantageously used as an outstanding detergent ingredient [ in / it bubbles, has a sex and / a surface-active agent and various detergent constituents ], while it is low stimulativeness.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322688

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 233/47

C 0 7 C 233/47

233/49

233/49

235/12

235/12

C 1 1 D 1/10

C 1 1 D 1/10

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-142208

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月8日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 横井 健二

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 高橋 正利

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

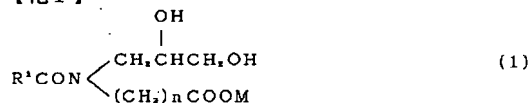
(54) 【発明の名称】 N-アシルアミノ酸化合物、陰イオン界面活性剤及びこれを含有する洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 人体に対して低刺激性で、耐硬水性、泡立ち、泡の感触にすぐれた界面活性化合物及びそれを含む洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるN-アシルアミノ酸化合物、それからなる陰イオン界面活性剤及びこれを含有する洗浄剤組成物。

【化1】



〔R<sup>1</sup>；炭素数7～21のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、

M；水素原子又は塩形成性陽イオン、

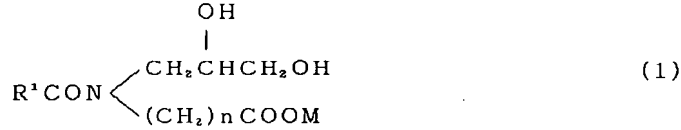
n；1～3の数を各示す〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるN-アシル\*

\*アミノ酸化合物。

【化1】



〔R<sup>1</sup>：炭素数7～21のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、

M：水素原子又は塩形成性陽イオン、

n：1～3の数を各示す〕

【請求項2】 請求項1のN-アシルアミノ酸化合物からなる陰イオン界面活性剤。

【請求項3】 請求項2の陰イオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮膚に対して低刺激性で、硬水中でも泡立ち及び洗浄力に優れた界面活性能を有する新規なN-アシルアミノ酸化合物、それからなる陰イオン界面活性剤及びこれを含有する洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】食器野菜用洗剤やシャンプー、おしやれ着用洗剤などの洗浄剤原料として使用される界面活性剤は、洗浄力、泡立ちなどの諸性能のみならず、生分解性などの環境への安全性や、手肌、毛髪、眼など人体への安定性などが優れることが必要である。これらの要求を※

※満たすものとして、アシルアミノ酸塩、アルキルグルコシド、(アミド)エーテルカルボン酸塩、アシルイミノ二塩基酸塩などが使用されているが、これらはいずれも安全性には優れるが、硬水中での溶解性や泡立ちなどにおいて充分とはいえない。

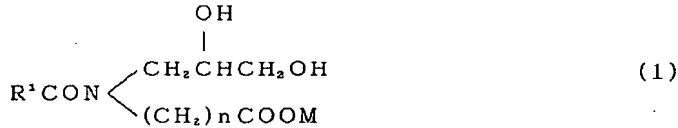
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、人体に対して低刺激性で、耐硬水性、泡立ち、泡の感触にすぐれた界面活性化合物及びそれを含有する洗浄剤組成物を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、N-アシルアミノ酸のように皮膚にマイルドで、耐硬水性にすぐれ、かつ泡立ち、泡感触が良い界面活性剤について鋭意検討の結果、分子内に2,3-ジヒドロキシプロピル基を有するN-アシルアミノ酸型の界面活性剤が有効であることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、下記一般式(1)で表されるN-アシルアミノ酸化合物、それからなる陰イオン界面活性剤及びこれを含有する洗浄剤組成物が提供される。

【化1】



〔R<sup>1</sup>：炭素数7～21のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、

M：水素原子又は塩形成性陽イオン、

n：1～3の数を各示す〕

【0005】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基を示すが、それらの各基に含まれる炭素数は7～21、好ましくは9～17である。また、それらの各基は、直鎖状や分岐鎖状であることができる。R<sup>1</sup>の具体例を示すと、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘプタデシル基、ヘプタデセニル基、エチルペンチル基、メチルヘキサデシル基等が挙げられる。この中で、炭素数9～17のアルキル基、アルケニル基が特に好ましい。

【0006】Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示 ★50

★す。塩形成性陽イオンには、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンが含まれる。アルカリ金属イオンとしては、Naイオン、Kイオン及びLiイオン等が挙げられ、アルカリ土類金属イオンとしては、Caイオン、Mgイオン等が挙げられる。アンモニウムイオンには、NH<sub>4</sub>イオンの他、有機アンモニウムイオンが含まれる。有機アンモニウムイオンとしては、モノエタノールアンモニウムイオン、ジエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン等のアルカノールアミンから誘導されるもの、他、各種の有機アミン、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等から誘導されるものが挙げられる。前記陽イオンMとしては、特に、水素、Na、K、Mg、アンモニウム、トリエタノールアンモニウム、エチレンジアミンからのアンモニウム及びプロピレンジアミンからのアンモニウム等が好ましい。

【0007】前記一般式(1)の化合物は、下記一般式

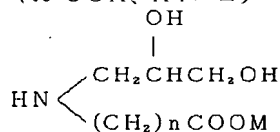
3

4

(2) で表されるアミノ酸誘導体(2)を原料として用い、これに脂肪酸ハライド( $R^1COX$ 、 $X$ :ハロゲン\*)

を反応させることにより製造される。

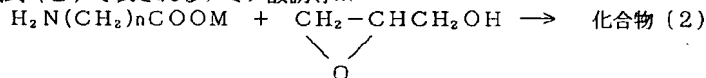
【化2】



前記化合物(2)と脂肪酸ハライドとの反応は、アミンに対して0.8~1.2当量の脂肪酸ハライドを水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなどの溶媒中10~60℃で、発生するハロゲン化水素をアルカリで中和しながら反応させる。ハライドとしては、相当するクロライドあるいは、ブロマイドが好ましい。

※体(2)の製造方法としては、例えば、以下の方法を示すことができる。

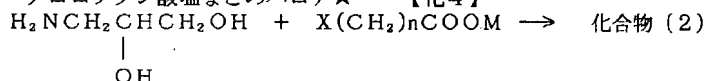
【0008】前記一般式(2)で表されるアミノ酸誘導体



② 2,3-ジヒドロキシプロピルアミンと等モルのモノクロロ酢酸塩、 $\alpha$ -クロロプロピオン酸塩、 $\beta$ -クロロプロピオン酸塩、 $\gamma$ -クロロブタン酸塩などのハロア★

★ルカン酸塩と反応させる方法。この場合の反応を式で示すと以下の通りである。

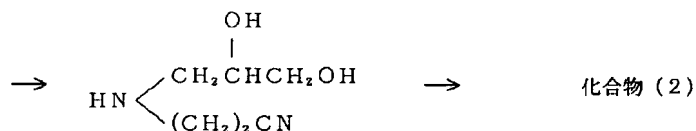
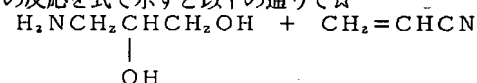
【化4】



③ 2,3-ジヒドロキシプロピルアミンに等モルのアクリロニトリルを付加させ、アルカリ又は酸で加水分解させる方法。この場合の反応を式で示すと以下の通りで☆

☆ある。

【化5】



④ 2,3-ジヒドロキシプロピルアミンに等モルのラクトンを反応させる方法。

◆性剤であるため、マイルドな界面活性剤と組み合わせて使用するのが好ましい。以下にその具体例を示す。

【0009】本発明による前記一般式(1)で表される界面活性剤は、皮膚や毛髪などに対して刺激が少なく、泡立ち、洗浄力も良好である。これらを含有する洗浄剤組成物は、衣料用洗浄剤、食器野菜用洗浄剤、住居用洗浄剤、シャンプー、ボディシャンプー、ハンドソープ、歯磨用発泡剤、電子部品など精密部品用洗浄剤などとして有効である。

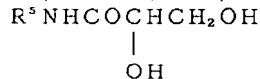
【0010】本発明の前記一般式(1)で表される界面活性剤は、単独では勿論、他の界面活性剤と混合することによっても安定な組成物を形成することができる。併用できる界面活性剤としては、全てのアニオン活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤があるが、皮膚、毛髪など人体にマイルドな界面活

【0011】(アニオン界面活性剤)アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、アルキル又はヒドロキシルアルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシル化タウライド、N-アシル化メチルタウライド、N-アシル-N-メチルタウライド、N-アシル化グルシン、N-アシル化アスパラギン酸、N-アシル化ザルコシン、N-アシル化グルタミン酸、モノアルキル燐酸エステル塩、アシルアミノ酸、アルキルアミドエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩、アルキルイミノジカルボン酸塩、二級アミド型N-アシルアミノ酸塩、酒石酸

アルキルアミド、リンゴ酸アルキルアミド、クエン酸アルキルアミド等。

【0012】(非イオン界面活性剤)アルキル多価アルコールエーテル、ヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル、高級アルコールエトキシレート、高級アルコールエトキシプロポキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、脂肪酸アルカノールアミド、蔗糖脂肪酸エステル、アルキル(ポリ)グリコシド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸2, 3-ジヒドロキシプロピルアミド、脂肪酸ポリオキシエチレンアミド、アルキルアミンオキシド、アルキルアミドアミンオキシド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、メチルあるいはエチルグリコシド脂肪酸エステル、アシルグルカミド等。

【0013】(両性界面活性剤)アミドアミノ酸型両性界面活性剤、カルボキシベタイン、ホスホベタイン、ス\*



ここで、R<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>は炭素数8~20の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル又はアルケニル基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1~4のアルキルもしくはヒドロキシアルキル基又は2, 3-ジヒドロキシプロピル基を示す。R<sup>4</sup>は炭素数1~4のヒドロキシアルキル基又は2, 3-ジヒドロキシプロピル基を示す。

【0016】本発明の前記一般式(1)の界面活性剤(A)と他の界面活性剤(B)とを混合して使用する場合、その混合比率(A)/(B)は、重量比で、99/1~20/80、好ましくは、95/5~40/60である。前記より低い混合比では、本発明の界面活性剤の特徴が十分に発揮できない。本発明の界面活性剤の洗浄剤組成物中への配合量は、洗浄剤の剤形によって異なるが、液状の場合、組成物中の0.5~50重量%、ペースト状の場合、1~70重量%、固型の場合、1~80重量%が好適である。洗浄剤を水に溶解した時のpHは、配合する活性剤の種類、用途により異なるが、好ましい範囲は、シャンプー、ボディシャンプー、台所洗剤では、pH4~8、衣類用洗浄剤では、6~11が好ましい。前記pH範囲を逸脱すると、皮膚への刺激性、被洗物の損傷の点から好ましくない。

【0017】本発明の洗浄剤組成物には、必要に応じて洗浄剤に配合される公知の補助成分を配合することもできる。この様な補助成分としてはビルダー類、保湿剤、粘度調節剤、防腐剤、抗炎症剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、移染防止剤、抗菌剤、水溶性高分子化合物、水溶性無機塩、pH調節に用いられる有機及び無機化合物、パール光沢剤、色素、香料、酵素、漂白剤等があげられる。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるもので※50

\*ルホベタイン、イミダゾリウムベタイン、グリシン型、アラニン型のアミノ酸型両性界面活性剤等。

【0014】(カチオン界面活性剤)モノ又はジアルキル四級アンモニウム塩、アマイド基又は/及びエステル基を有するモノ又はジアルキル四級アンモニウム塩、あるいはそれらの塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩等。

【0015】本発明においては、特に、下記一般式(3)及び(4)で表されるアミドタイプの非イオン界面活性剤を併用するのが好ましく、この併用により、泡立ちの点で相乗効果が発現される。

【化6】



【化7】

(4)

※はない。

【0019】製造例1

(N-2, 3-ジヒドロキシプロピル)-グリシンNaの製造

2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン64g、エタノール250g、水100gを混合し、50℃に加熱した。この中にモノクロロ酢酸ナトリウム70gをエタノール水溶液に溶かした溶液として加え、カセイソーダでpHを8以上に保ちながら6時間反応させた。溶媒を留去し、クロロホルムに溶かして不溶物を除去し、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-グリシンナトリウム68.5gが得られた。(収率77%)

【0020】製造例2

N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-β-アミノプロピオン酸ナトリウムの製造

2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン250gを60℃に加熱し、かき混ぜながら滴下ロートでアクリロニトリル106gを徐々に滴下する。滴下終了後更に60℃で2時間かき混ぜ、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-β-アミノプロピオニトリルを得た。水酸化ナトリウム88gを精製水1500gに溶解し、この水酸化ナトリウム溶液を、得られたN-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-β-アミノプロピオニトリルにこれを還流しながら滴下し、加水分解した。中和後、水及び未反応アミンをトッピングし、脱塩することによりN-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-β-アミノプロピオン酸ナトリウム314gを得た。(収率85%)

【0021】製造例3

N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-γ-アミノブタン酸ナトリウムの製造

製造例1の場合と同様にして2, 3-ジヒドロキシプロピルアミンとγ-クロロブタン酸ナトリウムとからN-

(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\gamma$ -アミノブタン酸ナトリウムを得た。(収率72%)

#### 【0022】製造例4

N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-グリシンの製造

製造例1で得たN-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-グリシンナトリウム92.5gおよび精製水400gを仕込み、20℃で、カセイソーダでpHを10~11に保ちながらラウリン酸クロライド109gを徐々に滴下した。滴下終了後さらに2時間かき混ぜ続けた。反応終了後、塩酸でpHを2付近に調整してエーテルで抽出し、水洗、脱水後エーテルを留去し、N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-グリシン134gを得た(収率81%)。IRで1720cm<sup>-1</sup>、1625cm<sup>-1</sup>に吸収があった。

#### 【0023】製造例5

N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\beta$ -アミノプロピオン酸ナトリウム

製造例2で得たN-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\beta$ -アミノプロピオン酸ナトリウム37.0gおよび精製水200gに仕込み、20℃で、カセイソーダでpHを10~11に保ちながらラウリン酸クロライド43.5gを徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに3時間かき混ぜを続けた。反応終了後、塩酸でpHを2付近に調整してエーテルで抽出し、水洗、脱水後エーテルを留去し、N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\gamma$ -アミノブタン酸61gを得た(収率85%)。IRで1720cm<sup>-1</sup>、1625cm<sup>-1</sup>に吸収があった。

#### 【0024】製造例6

N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\gamma$ -アミノブタン酸ナトリウムの製造

製造例3で得たN-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\gamma$ -アミノブタン酸ナトリウム39.8gおよび精製水150gを仕込み、20℃でカセイソーダでpHを10~11に保ちながらラウリン酸クロライド43.5gを徐々に滴下した。滴下終了後さらに2時間かき混ぜを

続けた。反応終了後、塩酸でpHを2付近に調整してエーテルで抽出し、水洗、脱水後エーテルを留去し、N-ラウロイル-N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- $\gamma$ -アミノブタン酸61gを得た(収率85%)。IRで1720cm<sup>-1</sup>、1625cm<sup>-1</sup>に吸収があった。

#### 【0025】実施例1~5、比較例1~4

本発明のN-アシル- $\gamma$ -アミノ酸化合物について、下記に示す方法で硬水中での溶解性、泡立ちと、泡の感触を測定した。その結果を表1に示す。

##### 1) 耐硬化性

塩化カルシウム5°DHに調整した人口硬水を用いて、界面活性剤濃度0.5wt%水溶液を調製し、各試料溶液の外観を室温で目視にて判定した。

○; 均一透明で析出物を認めない。

△; 均一半透明でやや濁りが認められる。

×; 不均一で分離、析出、凝集が認められる。

##### 2) 泡立ち試験

塩化カルシウムで10°DHに調整した人口硬水を用いて、界面活性剤濃度0.5wt%水溶液を作り、これに汚垢成分として流動パラフィン0.4wt%を添加して試験液20mlを作製し、これを100mlのエプトン管を用いて、40℃で20回振とうし、1分後の泡体積(ml)を測定した。

##### 3) 泡の感触

pH7に調整した0.5wt%の界面活性剤溶液で手を洗い、洗浄時の泡の感触を官能評価した。

4点; 泡がきめ細かく非常にクリーミーである。

3点; 泡がクリーミーである。

2点; 泡がやや粗い。

30 1点; 泡が粗い。

判定; ◎: 平均点3.5以上

○: 平均点2.5~3.4

△: 平均点1.5~2.4

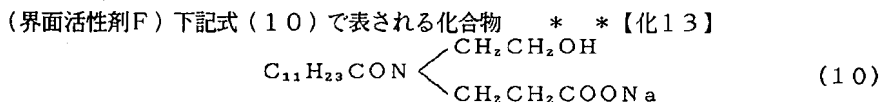
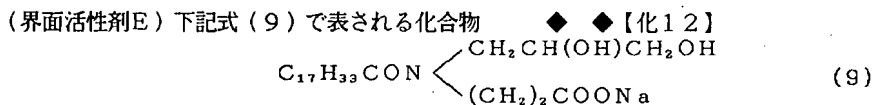
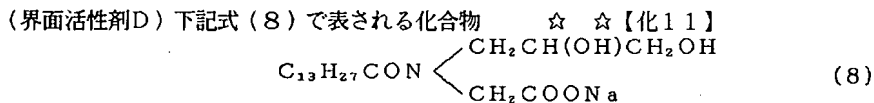
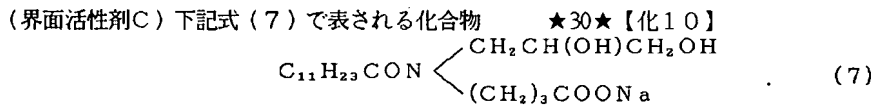
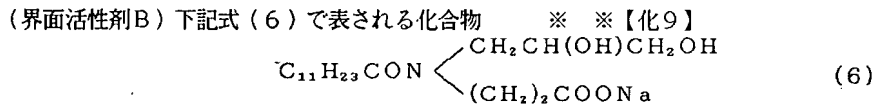
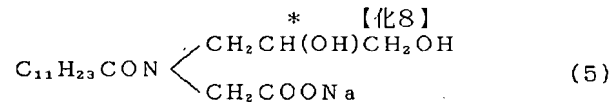
×: 平均点1.4以下

#### 【0026】

##### 【表1】

番号	界面活性剤	耐硬水性 20° DH	泡立ち (ml)	泡の感触
実施例	1 A	○	53	◎
	2 B	○	55	◎
	3 C	○	50	○
	4 D	○	58	◎
	5 E	○	49	○
比較例	1 N-ラウロイルグルシン ナトリウム	○	20	○
	2 N-ラウロイル-β- アラニンナトリウム	○	29	○
	3 N-ラウロイルグルタミン酸 ナトリウム	○	18	○
	4 F	△	42	○

【0027】前記表1に示した符号の具体的内容は以下 \* (界面活性剤A) 下記式(5)で表される化合物の通りである。



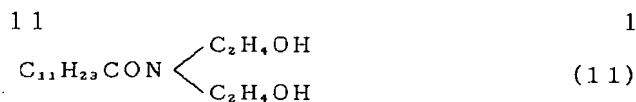
#### 【0028】実施例6～10

実施例1において、界面活性剤として混合系界面活性剤を用いた以外は同様にして実験を行った。その結果を表2に示す。表2に符号で示した界面活性剤A～Eは前記※

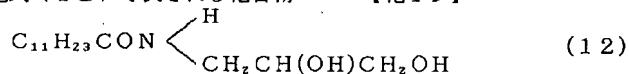
※と同じ意味を有し、界面活性剤[I]～[III]の具体態内容は以下の通りである。

(界面活性剤[I]) 下記式(11)で表される化合物 【化14】





(界面活性剤 [II]) 下記式 (12) で表される化合物\* \*【化15】



(界面活性剤 [III]) 下記式 (13) で表される化合物 \*【化16】



【0029】

【表2】

実施例 番号	混合系界面活性剤		泡立ち (ml)
	成分	重量比	
6	A/[I]	90/10	66
7	A/[I]	60/40	72
8	A/[I]	30/70	65
9	A/[II]	80/20	68
10	B/[III]	50/50	63

★【0030】以下に本発明の洗浄剤組成物の処方例を示す。

【0031】処方例1

次に示す組成のシャンプーを調製した (pH5.0)。このシャンプーは泡立ち、洗浄性共に優れ、使用中の泡の感触も良好であった。

20

★

界面活性剤A	15. (重量%)
ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテル硫酸Na	5
ラウロイルジエタノールアミド	2
ラウリルアミドプロピル酢酸ベタイン	1
カチオン化セルロース	0.1
安息香酸ナトリウム	適量
色素、香料	適量
クエン酸	適量
精製水	バランス

【0032】処方例2

次に示す組成のシャンプーを調製した (pH5.5)。☆

☆このシャンプーは泡立ち、洗浄性共に優れ、使用中の泡の感触も良好であった。

界面活性剤B	10 (重量%)
ポリオキシエチレン (4)	
ラウリン酸アミドエーテル硫酸ナトリウム	3
ポリオキシエチレン (3)	
ドデシルグルコシド	3
2,3-ジヒドロキシプロピル-ラウリン酸アミド	3
ヒドロキシエチルセルロース	0.1
安息香酸ナトリウム	適量
色素、香料	適量
クエン酸	適量
精製水	バランス

【0033】処方例3

次に示す組成の食器野菜用洗剤を調製した (pH7. ◆

◆0)。この洗剤は皮膚に対して低刺激で、泡立ち、洗浄性共に優れるものであった。

界面活性剤D	10 (重量%)
ポリオキシエチレン (5)	
ラウリンエーテル酢酸ナトリウム	5

13	14
N-ラウリルグリセリン酸アミド	3
ラウリルジメチルアミノキシド	2
ジグリセリンラウリルエーテル	1
塩化マグネシウム	0.2
パラトルエンスルホン酸ナトリウム	4
変性エタノール	5
安息香酸ナトリウム	適量
色素、香料	適量
クエン酸	適量
水道水	バランス

## 【0034】処方例4

次に示す組成のボディシャンプーを調製した(pH6.0)。このボディシャンプーは皮膚に対して低刺激性 \*

\*で、泡立ちが優れ、使用後のしっとり感も良好であった。

界面活性剤A	8 (重量%)
モノラウリルリン酸カリウム	6
ラウリン酸カリウム	2
ミリスチン酸カリウム	2
ショ糖脂肪酸エステル	1
ステアリン酸	3
プロピレングリコール	6
色素、香料	適量
クエン酸	適量
トリエタノールアミン	適量
精製水	バランス

## 【0035】処方例5

次に示す組成のボディシャンプーを調製した(pH6. ※

※5)。このボディシャンプーは皮膚に対して低刺激性で、泡立ちが優れ、すすぎ時の感触が良好であった。

界面活性剤B	10 (重量%)
N-ラウリルリンゴ酸モノアミドナトリウム	3
ポリオキシエチレン(5)	
ラウリルエーテルスルホコハク酸ナトリウム	2
ラウリン酸アミドプロピルベタイン	3
プロピレングリコール	3
色素、香料	適量
クエン酸	適量
トリエタノールアミン	適量
精製水	バランス

## 【0036】

【発明の効果】本発明のN-アシルアミノ酸化合物は、人体に対して低刺激性であると同時に、すぐれた泡立ち★

★性を有するもので、界面活性剤及び各種洗浄剤組成物における洗浄剤成分として有利に用いられる。